

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-227158  
(43)Date of publication of application : 02.09.1997

(51)Int. Cl.

C03C 17/25  
H01B 1/08

Sept. 2, 1997

(21)Application number : 08-065167 (71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD  
(22)Date of filing : 28.02.1996 (72)Inventor : SUGAWARA SATOKO  
NAKAMURA ICHIRO  
KAI YASUAKI

(54) NON-FOGGING FILM-FORMING BASE MATERIAL, NON-FOGGING FILM USING THE SAME AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-fogging film-forming base material excellent in non-fogging properties and weatherability and a non-fogging film using the same and provide a method for producing the same.

SOLUTION: This non-fogging film-forming base material contains at least a titania-containing metal oxide and an alkali metal. Metal oxides other than titania and the alkali metal can be contained. Metals other than the alkali metal and/or electroconductive metal oxides can be contained. This non-fogging film is prepared by coating the base board with a non-fogging film comprising the above non-fogging film-forming base material. A crystal structure of titania is preferably an anatase type. This production of non-fogging film comprises coating a base board with a mixture containing a metal oxide sol containing at least titania and an alkali metal compound and baking it at 300-850° C. This production of the non-fogging film comprises coating the base board with a mixed solution containing at least the titania-containing metal oxide sol and an alkali metal compound and baking it at 300-850° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

metals  
ZnO  
SnO<sub>2</sub>

p.2, col.1

table p.6 - probably has  
contact angles

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227158

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25			C 0 3 C 17/25	A
H 0 1 B 1/08			H 0 1 B 1/08	

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-65167	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成8年(1996)2月28日	(72) 発明者	菅原 聡子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	中村 一郎 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	甲斐 康朗 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(54) 【発明の名称】 防曇性被膜形成基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 防曇性に優れ、且つ耐候性に優れた防曇性被膜形成基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 防曇性被膜形成基材は、少なくともチタニアを含む金属酸化物とアルカリ金属とを含有する。チタニアとアルカリ金属以外の金属の酸化物を含有させることができる。アルカリ金属以外の金属及び／又は導電性金属酸化物を含有させてもよい。防曇膜は、上述の防曇性被膜形成基材から成る防曇性被膜を基板上に被覆して構成される。チタニアの結晶構造はアナターゼ型がよい。少なくともチタニアを含む金属酸化物のゾルとアルカリ金属化合物とを含む混合溶液を基板上に塗布し、300～850℃で焼成する製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属とチタニアを含む金属酸化物とを含有することを特徴とする防曇性被膜形成基材。

【請求項2】 上記アルカリ金属が、ナトリウム、カリウム及びリチウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項1記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項3】 アルカリ金属以外の金属及び／又は導電性金属酸化物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項4】 上記アルカリ金属以外の金属が、白金、パラジウム、ロジウム、銀、金、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、亜鉛、ニッケル、ニオブ及び錫よりなる群から選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項3記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項5】 上記導電性金属酸化物が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 及び $\text{CdSnO}_4$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上のものであることを特徴とする請求項3又は4記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項6】 上記アルカリ金属の含有量が、0.1～30重量%であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の防曇性被膜形成基材。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1つの項に記載の防曇性被膜形成基材から成る防曇性被膜を、基板上に被覆して成ることを特徴とする防曇膜。

【請求項8】 上記防曇成膜におけるチタニアがアナターゼ構造をとることを特徴とする請求項7記載の防曇膜。

【請求項9】 防曇性被膜の表面が、凹凸又はピットを有することを特徴とする請求項7又は8記載の防曇膜。

【請求項10】 チタニアを含む金属酸化物のゾルとアルカリ金属とを含有する混合溶液を基板上に塗布し、300～850℃で焼成することを特徴とする防曇膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガラス、ミラー、金属及びプラスチック等の基板表面に防曇性被膜を形成するための基材に係り、更に詳細には、得られる防曇性被膜の防曇性を長期間持続させることができる防曇性被膜形成基材並びにこれを用いた防曇膜及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及びその問題点】 従来から、無機ガラス等は透明基材としての性質が活用されており、例えば窓ガラス、鏡面、眼鏡レンズなどの物品に広く利用されている。しかし、これら透明基材を用いた物品の欠点は、高

温高湿の場所、又は温度や湿度差の大きい境界面などにおいて使用されると物品の表面に結露を生じ、これに起因して物品の表面が曇りを帯びることである。特に、透明基材のうち窓ガラスや眼鏡レンズ鏡などにおいては、製品の表面が曇ったり、傷がつきやすいということは重大な問題である。従って、各方面からこれら透明基材の改良に関する要望がなされており、これまでに透明基材をはじめとする各種物品に対して防曇性、耐久性を付与しようとする試みが種々提案されている。

10 【0003】 基材表面の曇りを防止する方法としては、ガラス等の表面に親水性の被膜を形成することが行われている。最も簡単な手法として、界面活性剤を基材表面に塗布することで曇りを防ぐことができることは古くから知られており、また、界面活性剤にポリアクリル酸やポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーを配合することでその効果の持続性を向上させる試みがなされている（例えば、特開昭52-101680号公報等）。しかしながら、このような方法においては一時的に防曇性を付与するのみであり、連続的な効果を期待することはできなかった。

20 【0004】 また、特開昭55-154351号公報には、ガラス基材表面に、モリブデン酸化物とタングステン酸化物のうちのいずれか1種以上とリン酸化物とを含む薄膜を物理蒸着や化学蒸着等で形成することにより防曇性に優れた親水性薄膜を得る方法、特開昭54-105120号公報には、 $\text{P}_2\text{O}$ を含むガスに、 $\text{P}_2\text{O}_5$ の液体又は蒸気を接触させることにより防曇性を付与する方法、及び特開昭53-58492号公報には、スルホン酸型両性界面活性剤及び無機塩類又は酢酸塩を含む組成物を低級アルコール溶液を用いて基材に塗布することにより密着性に優れた防曇膜を形成する方法がそれぞれ提案されているが、いずれの方法においても防曇性能の長期持続性に劣るという欠点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上述のように、従来の技術においては、持続性のある防曇性や耐候性を有する防曇膜が得られないという課題があった。本発明は、かかる従来技術の課題を解決しようとするものであり、防曇性に優れ、且つ耐候性に優れた防曇性被膜形成基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、チタニアとアルカリ金属とを併用することにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の防曇性被膜形成基材は、アルカリ金属とチタニアを含む金属酸化物とを含有することを特徴とする。また、本発明の防曇膜は、上述の防曇性被膜形成基材から成る防曇性被膜を、基板上に被覆して成ることを特徴とす

る。更に、本発明の防曇膜の製造方法は、チタニアを含む金属酸化物のゾルとアルカリ金属とを含有する複合溶液を基板上に塗布し、300～850℃で焼成することとを特徴とする。

#### 【0007】

【作用】本発明においては、チタニアとアルカリ金属とを併用することにした。これにより、アルカリ金属などが有する親水性に加えて、チタニアの光触媒活性を利用することができ、表面に付着した汚れの分解除去性が付与された極めて長寿命の防曇性被膜を形成することができる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の防曇性被膜形成基材は、上述の如く、チタニアを含む金属酸化物とアルカリ金属とを含有する。ここで、チタニアとしては、アモルファスであってもアナターゼ型やルチル型の結晶でも構わないが、アナターゼ型が最も好ましい。また、アルカリ金属は、特に限定されるものではなく、いずれのアルカリ金属でも使用できるが、リチウム、カリウム又はナトリウム及びこれらの任意の混合物を特に好ましく使用できる。なお、アルカリ金属の含有量は、0.1～30重量%の範囲とするのがよい。0.1重量%未満ではアルカリ金属による親水性付与の効果が得られず、30重量%を超えると得られる防曇性被膜の耐水性や防汚性が低下することがあるので好ましくない。

【0009】また、本発明の防曇性被膜形成基材は、チタニアとアルカリ金属以外の金属の酸化物を含むものであってもよい。具体的には、チタン酸鉄、酸化鉄、酸化ビスマス、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化タングステン、シリカ、アルミナ、酸化イットリウム、酸化錫、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化銅、酸化銀、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム又はこれらの任意の組み合わせによるものを必要に応じて用いることができる。

【0010】更に、この被膜形成基材には、アルカリ金属以外の金属及び／又は導電性金属酸化物を含有させてもよい。使用可能なアルカリ金属以外のとしては、白金、パラジウム、ロジウム、銀、金、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、亜鉛、ニッケル、ニオブ又は錫及びこれらの任意の混合物などが挙げられる。一方、導電性金属酸化物としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_3$ 、又は $\text{CdSnO}_4$ 及びこれらの任意の混合物などを挙げることができる。なお、上述の金属や導電性金属酸化物は、例示した1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を任意に組み合わせて使用できることは勿論のことである。

【0011】次に、本発明の防曇膜について説明する。

本発明の防曇膜は、上述の防曇性被膜形成基材から成る防曇性被膜を基板上に被覆して構成される。ここで、上記基板としては、特に限定されるものではなく、金属、ガラス及び樹脂等の無機や有機材料製のものが挙げられる。また、かかる防曇性被膜におけるチタニアの結晶構造としては、アナターゼ型をとるのが好ましい。更に、この防曇性被膜の表面形状は、フラットであっても、凹凸やピットなどの微細形状を有するものであってもよい。このような微細形状をとることにより良好な親水性が得られ、防曇性能を一層向上させることができる。

【0012】上記防曇性被膜の作用は、次のように考えられる。即ち、金属酸化物膜そのものは表面の-OH基によって親水性を有するものが多いが、表面に汚れがつき易いので防曇性を持続させるには防汚性を併せ持つことが必要となる。一方、チタニア、特にアナターゼ型のチタニアは光触媒機能を保有し、400nm以下の光の照射によって表面の有機化合物を酸化し分解する作用がある。従って、少なくともチタニアが含まれた金属酸化物の構成とすることによって、汚れが付着しても光によって分解除去可能な防曇膜が得られる。更に、夜間など光が照射されない条件下では、付着した汚れが分解されずに残るため親水性が低下するが、アルカリ金属を添加することにより親水性を向上させることができ、汚れ付着による親水性の低下を防ぐことができる。

【0013】上述のように、汚れを分解させるのに有効なチタニアの光触媒特性を発揮させるための光源としては、400nm以下の紫外線を含むものがよく、例えば太陽光、水銀灯、蛍光灯、ハロゲンランプ、ショートアーケキセノン光及びレーザー光などを挙げることができる。また、本発明では、防曇性被膜を形成した部分に直接光が照射されるように光源を設けてもよいが、通常は特別な光源を要せず、例えば室内の蛍光灯や太陽などの自然光によって十分に性能を得ることができる。

【0014】次に、本発明の防曇膜の製造方法について説明する。本発明の防曇膜は、少なくともチタニアを含む金属酸化物のゾルとアルカリ金属化合物とを含む混合溶液を基板上に塗布し、300～850℃で焼成することにより、少なくともチタニアを含む金属酸化物とアルカリ金属酸化物とを含有する防曇性被膜を該基板上に積層して製造される。ここで、金属酸化物のゾルは、金属アルコキシドから作製することができる。また、アルコキシドから作製したゾル溶液には、各種金属の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩及びステアリン酸塩を添加でき、また、塩化物や臭化物などのハロゲン化物やその縮合物を添加してもよい。

【0015】金属酸化物ゾルとしては、市販されているものを用いることもできる。具体的には、シリカゾルとして商品名スーパーセラ（大八化学工業（株）製）、セラミカ（日板研究所製）、HAS（コロコート社製）、アトロンSiN-500（日本曹達（株）製）、CGS

-DI-600 (チッソ (株) 製) などを使用できる。また、商品名TA-10、TA-15 (日産化学工業 (株) 製)、アトロンTIN-500 (日本曹達 (株) 製) などのチタニアゾル、商品名NZS-30A、NZS-30B (日産化学工業 (株) 製)、AZS-A、AZS-NB、AZS-B (日本触媒化学工業 (株) 製) などのジルコニアゾル、商品名アルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520 (日産化学工業 (株) 製)、商品名カタロイドAS-3 (触媒化成工業 (株) 製) などのアルミナゾルなども用いることができる。

【0016】金属酸化物のゾルと混合するアルカリ金属化合物としては、アルカリ金属のアルコキシドや、アルカリ金属の硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩及びステアリン酸塩を挙げることができ、また、塩化物や臭化物などのハロゲン化物やその縮合物なども例示できるが、これらに限定されるものではない。また、上記チタニアを含む金属酸化物ゾルとアルカリ金属化合物との混合溶液は、必要に応じて水や有機溶媒などで希釈して用いることができる。この希釈用の有機溶媒としては、金属酸化物とアルカリ金属を溶解できるものであればいずれのものでよく、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等の1級アルコール、イソプロピルアルコール等の2級アルコール、ターシャルブタノール等の3級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族、芳香族、脂環式の炭化水素等の一般的な溶媒が挙げられ、これらを単独で又は任意に混合して用いることができる。

【0017】基板上に上記混合溶液を塗布する方法としては、浸漬引き上げ法 (ディッピング法)、スプレー法、フローコート法及びスピンコート法などの既知の塗布方法を適宜採用できる。そして、かかる混用液を基板上に塗布し風乾した後に、300~850℃で焼成することによって防曇性被膜が得られる。この際、焼成温度が300℃未満ではアナターゼ構造のチタニアが得られ難く十分な防汚性が得られず、850℃を超えるとチタニアがルチル型に相転移し易く十分な防汚性が得られないことがある。

【0018】また、上述の如く、本製造方法により形成される防曇性被膜には、アルカリ金属以外の金属及び/又は導電性金属酸化物を添加できるが、この場合は以下のようにして本製造方法を行うことができる。即ち、上記金属を添加する場合には、上記混合溶液中に当該金属塩を添加しておき、それを基板上にコーティングし焼成してもよいし、チタニアを含む金属酸化物とアルカリ金属酸化物とを含有する防曇性被膜を予め形成した後に、当該金属塩を含む溶液をスプレー法、フローコート法、スピンコート法又はディッピング法等により含浸させ、

乾燥することによって担持させてもよい。また、導電性金属酸化物を添加する場合には、導電性金属酸化物のゾルを上記混合溶液に添加して防曇性被膜を形成する等の方法を適用できる。

【0019】また、ゾルーゲル法によって形成される防曇性被膜の表面は、上述の如く、フラットなものにしてもよいし、凹凸やピットなどの微細形状となるように形成してもよい。被膜の表面を凹凸やピットなどの形状にするには、金属酸化物ゾル中に有機物を溶解させておき、被膜形成後に、添加した有機物の分解温度以上で焼成する方法を適用できる。また、金属酸化物ゾルとして2種類以上の異なる分子量を持つものを混合して用いる方法や、高湿下で成膜するなどの方法もある。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各例で得られた被膜について、膜表面の水滴接触角を測定することにより防曇性の評価を行った。なお、接触角と防曇性との関係は、必ずしも一義的に定義づけられるものではないが、本発明品を検討した経験では、接触角が15°以下であれば、息を吹きかけても大体曇らないという関係があった。得られた結果を各例における成分組成などとともに表1に示した。

【0021】(実施例1) 大きさ100mm×100mm、厚さ1.9mmのクリアフロートガラス基板を中性洗剤、水、エタノールで順次洗浄、乾燥して被膜形成基板とした。チタンのアルコキシドとしてのチタニテトライソプロポキシドをエタノールに0.5mol/lとなるように溶解し、これにジエタノールアミンをアルコキシド1molに対して1/2mol加えて1~2分攪拌した。この中に水をアルコキシドと等モル量滴下し、室温で3時間攪拌を続けてチタニアゾルを得た。上述のようにして得られたチタニアゾル溶液にアルカリ金属成分としてのナトリウムエトキシドをNaが全固形分量の2重量%となるように加え、更にエタノールを加えて固形分濃度が2重量%となるように調整した。これを1時間攪拌し塗布溶液を得た。

【0022】被膜用基板に上記塗布溶液をスピンコーティング法により、2000rpm/分の条件でコーティングし、風乾後400℃で30分焼成することを5回繰り返す、最後に600℃で1時間の焼成を行った。得られた被膜は、膜厚5000オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は3°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は14°であった。また、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は10°であった。

【0023】(実施例2) アルカリ金属成分としてCH<sub>3</sub>OKを用い、Kとして全固形分の0.1重量%となるように添加した以外は実施例1と同様に防曇性被膜を形

10

20

30

40

50

成した。得られた被膜は、膜厚5000オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は3°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は11°であった。また、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は14°であった。

【0024】(実施例3) アルカリ金属成分としてCH<sub>3</sub>OKを用い、Kとして全固形分の30重量%となるように添加した以外は実施例1と同様に防曇性被膜を形成した。得られた被膜は、膜厚5000オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は2°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は14°であった。また、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は7°であった。

【0025】(実施例4) アルカリ金属成分として硝酸リチウムを用い、Liとして全固形分の5重量%となるように添加した以外は実施例1と同様に防曇性被膜を形成した。得られた被膜は、膜厚5000オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は2.5°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は7°であった。また、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は8°であった。

【0026】(実施例5) 実施例1と同様にしてガラス基板上に防曇性被膜を形成した。但し、コーティングの繰り返し回数は2回とした。600℃の焼成を行った後、塩化白金酸のエタノール溶液をスプレーし、100℃で1時間乾燥させて防曇膜を得た。得られた被膜は、膜厚2000オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は4°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は9°であった。また、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は11°であった。

【0027】(実施例6) 実施例1と同様にして準備した塗布溶液中に硫酸銅を銅として全固形分量の1重量%となるように添加したものを、洗浄した基板ガラス上にフローコーティング法により塗布した。これを400℃で焼成して防曇膜を得た。得られた被膜は、膜厚1500オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は4°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は13°であった。また、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は14°であった。

【0028】(実施例7) 焼成温度を300℃とした以外は実施例6と同様に防曇性被膜の形成を行った。得られた被膜は、膜厚1600オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は4.5°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は10°であった。また、暗室

内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は10°であった。

【0029】(実施例8) 実施例1と同様にして用意したチタニアゾルに、シリカのゾルをチタニア：シリカがモル比で80：20となるように混合した。この溶液に、硫酸ナトリウムと硫酸リチウムを全固形分に対してNaが5重量%、Liが3重量%となるように添加し、エタノールで全固形分が3重量%となるように調整した。更に、導電性金属酸化物として酸化錫のゾルを、チタニアとシリカの合計に対して重量比で酸化錫が3重量%となるようにしたものを塗布溶液とした。

【0030】石英ガラス基板上に上記塗布溶液をフローコーティング法により塗布し、風乾後400℃で30分焼成し、更に850℃で1時間焼成を行った。得られた被膜は、膜厚1300オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は4.5°で息を吹きかけても曇らず、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は8°であった。また、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は8°であった。

【0031】(比較例1) 実施例1と同様にして準備したチタニアゾルをエタノールで固形分濃度が2重量%となるように希釈したものを塗布溶液とした。実施例1のように洗浄を行ったガラス基板上にスピンコーティング法により2000rpm/分の条件で塗布し、400℃で焼成することを5回繰り返した後、600℃で1時間焼成した。得られた被膜は、膜厚5000オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は2.5°であった。また、屋外に4カ月間放置した後も表面の水滴接触角は13°であった。しかし、暗室内に8時間放置した後の表面の水滴接触角は25°と防曇性被膜とはいえないものであった。

【0032】(実施例9) アルカリ金属成分としてCH<sub>3</sub>OKを用い、Kとして全固形分の40重量%となるように添加した以外は実施例1と同様に防曇性被膜を形成した。得られた被膜は、膜厚5000オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は2.5°で息を吹きかけても曇らなかったが、表面に付着した汚れの分解除去性能が不足しており、屋外に4カ月間放置した後は表面の水滴接触角は30°で防曇性は既に低下していた。

【0033】(実施例10) 焼成温度を200℃とした以外は実施例6と同様に防曇性被膜の形成を行った。得られた被膜は、膜厚1600オングストロームの透明なものであった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は4°で息を吹きかけても曇らなかったが、屋外に4カ月間放置した後は表面の水滴接触角が30°と防曇性は低下していた。

【0034】(実施例11) 焼成温度を900℃とした以外は実施例8と同様に防曇性被膜を形成した。得られた被膜は、膜厚1300オングストロームの透明なもの

であった。得られた防曇膜表面の水滴の接触角は4.5°で息を吹きかけても曇らなかったが、汚れの分解除去性能が不足しており、屋外に4カ月間放置した後の表面の水滴接触角は35°と、防曇性表面とはいえないもの

であった。

【0035】

【表1】

	金属酸化物	アルカリ金属	アルカリ金属 の添加量 (wt%)	焼成 温度 (°C)	膜厚 (μm)	初期 接触角	屋外暴露 試験後 接触角	暗室 放置後 接触角	金属あるいは 導電性金属酸 化物の添加等
実施例1	チタニウム	ナトリウム	2	600	5000	3°	14°	10°	
実施例2	チタニウム	シリカ	0.1	600	5000	3°	11°	14°	
実施例3	チタニウム	シリカ	30	600	5000	2°	14°	7°	
実施例4	チタニウム	リチウム	5	600	5000	2.5°	7°	8°	
実施例5	チタニウム	ナトリウム	2	600	2000	4°	9°	11°	白金担持
実施例6	チタニウム	ナトリウム	2	400	1500	4°	13°	14°	銅担持
実施例7	チタニウム	ナトリウム	2	300	1600	4.5°	10°	10°	銅担持
実施例8	チタニウム シリカ	ナトリウム リチウム	5 3	850	1300	4.5°	8°	8°	酸化せず 添加
実施例9	チタニウム	カリウム	40	600	5000	2.5°	30°	—	
実施例10	チタニウム	ナトリウム	2	200	1600	4°	20°	—	
実施例11	チタニウム シリカ	ナトリウム リチウム	5 3	900	1300	4.5°	35°	—	酸化せず 添加
比較例1	チタニウム	—	—	600	5000	2.5°	13°	25°	

【0036】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、チタニアとアルカリ金属とを併用することとしたため、防曇性に優れ、且つ耐候性に優れた防曇性被膜形成

基材、これを用いた防曇膜及びその製造方法を提供することができる。即ち、本発明の防曇膜は、防曇性に優れ、防曇効果を長期間持続する。更に、光触媒機能により防汚性の効果も奏する。